

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 4 月 25 日 (25.04.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/33709 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01B 1/06, C08F 2/00, 2/50, 30/02, H01M 8/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/09209
- (22) 国際出願日: 2001 年 10 月 19 日 (19.10.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-319390 2000 年 10 月 19 日 (19.10.2000) JP
特願 2001-204097 2001 年 7 月 4 日 (04.07.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ユニケミカル株式会社 (UNI-CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒636-0824 奈良県生駒郡三郷町城山台 5-11-12 Nara (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤維厚 (ITO, Iko) [JP/JP]; 〒569-1046 大阪府高槻市塚原 1-7-12-201 Osaka (JP). 陸川政弘 (RIKUKAWA, Masahiro) [JP/JP]; 〒102-0094 東京都千代田区紀尾井町 7-1 上智大学理工学部化学科 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 高石橋馬 (TAKAISHI, Kitsuma); 〒162-0825 東京都新宿区神楽坂 6 丁目 67 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, CN, KR, NZ, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: (COMPOSITE) MEMBRANES OF SOLID POLYELECTROLYTES BEARING PHOSPHORIC ACID GROUPS AND PROCESSES FOR THEIR PRODUCTION

(54) 発明の名称: リン酸基含有固体高分子電解質 (複合) 膜及びその製造方法

(57) Abstract: The invention relates to solid polyelectrolyte membranes and processes for their production. As solid polyelectrolyte materials, there have been known fluoropolymers which have perfluoroskeletons and side chains bearing sulfonic acid groups and heat-resistant resins which have hydrocarbon skeletons and contain alkylsulfonic acid or alkylphosphoric acid groups introduced thereto. The fluoropolymers are excellent in heat resistance and chemical resistance but have the problem of being expensive, while the heat-resistant resins have the problem of being poor in chemical resistance. Further, solid polyelectrolyte materials having higher electric conductivities have been desired. With the purpose of providing solid polyelectrolyte membranes having satisfactorily high electric conductivities and being excellent in heat resistance and chemical resistance and processes for producing the membranes, solid polyelectrolyte membranes are made from resins bearing both phosphoric acid groups and sulfonic acid groups which resins are obtained by copolymerizing a monomer bearing in the molecule a phosphoric acid group and an ethylenically unsaturated bond with a monomer bearing in the molecule a sulfonic acid group and an ethylenically unsaturated bond.

[続葉有]

WO 02/33709 A1



(57) 要約:

本発明は、固体高分子電解質膜及びその製造方法に関する。

固体高分子電解質材料として、パーフルオロ骨格の側鎖にスルホン酸基を有するフッ素系高分子や、アルキルスルホン酸基又はアルキルリン酸基を導入した、炭化水素骨格を有する耐熱性樹脂等が知られている。上記フッ素系高分子は耐熱性及び耐薬品性に優れているが、非常に高価であるという問題があり、上記炭化水素骨格を有する耐熱性樹脂は、耐薬品性に劣る等の問題があった。また、さらにより高い導電性を有する固体高分子電解質材料が望まれていた。

本発明は、十分に高い導電性を有し、耐熱性及び耐薬品性に優れた固体高分子電解質膜及びその製造方法を提供することを目的として、固体高分子電解質膜を、分子内にリン酸基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体と、分子内にスルホン酸基とエチレン性不飽和結合とを有する単量体とを共重合してなるリン酸基／スルホン酸基含有樹脂で形成した。

明細書

リン酸基含有固体高分子電解質（複合）膜及びその製造方法

発明の分野

- 5 本発明は、一次電池、二次電池、燃料電池等の電解質膜、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜等に好適な固体高分子電解質（複合）膜及びその製造方法に関し、特に有機溶媒を用いることなく、耐熱性、耐薬品性及び寸法安定性に優れ、広い温度範囲及び湿度範囲にわたり高いプロトン伝導性を示す固体高分子電解質（複合）膜及びその製造方法に関する。
- 10

背景技術

- 固体高分子電解質材料として、いわゆる陽イオン交換樹脂に属するポリマー、例えば、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、パーフルオロスルホン酸ポリマー、パーフルオロカルボン酸ポリマー[Polymer Preprints, Japan Vol. 42, No. 7, pp. 2490～2492 (1993), Polymer Preprints, Japan Vol. 43, No. 3, pp. 735～736 (1994), Polymer Preprints, Japan Vol. 42, No. 3, pp. 730 (1993)] 等が報告されている。
- 15

- 特に側鎖にスルホン酸基を有する固体高分子材料は、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有しているので、粒子状、繊維状又は膜状に成形して、電気透析膜、拡散透析膜、電池隔膜等、各種の用途に利用されている。中でも、Nafion (DuPont社製) の商標で知られるパーフルオロ骨格の側鎖にスルホン酸基を有するフッ素系高分子電解質膜は耐熱性及び耐薬品性に優れ、苛酷な条件下での使用に耐える電解質膜として実用化されている。しかし、上記のようなフッ素系電解質膜は製造が困難であるために、非常に高価であるという問題を抱えている。
- 20
- 25

一方、ポリベンズイミダゾール等の炭化水素骨格を有する耐熱性樹脂にアルキルスルホン酸基又はアルキルリン酸基を導入した固体高分子電解質も報告されている（特開平9-87570号、特開平9-110982号）。この固体高分子電解質は、

含水状態において100°Cの高温下でも高い導電性 ($10^{-4} \sim 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$) を示すとともに、優れた耐熱性 (重量減少開始温度: 250°C以上) を有するが、無水状態では導電性を示さない上、キャストフィルムを作成する際にジメチルアセトアミド等の有害な溶媒を使用しなければならない。またポリベンズイミダゾール等の耐熱性樹脂が非常に高価であるため、コストパフォーマンスの点から自動車用燃料電池等の汎用材料としては問題が多い。またポリベンズイミダゾール骨格に限らず、一般に炭化水素骨格を有する樹脂は耐酸化劣化性に劣るので、耐久性に問題があると報告されている (特開2000-11755号)。さらにより高い導電性を有する固体高分子電解質が望まれている。

10

発明の目的

従って本発明の目的は、燃料電池等に使用するのに十分な高導電性を有するとともに、耐熱性及び耐薬品性に優れた固体高分子電解質膜、及びその製造方法を提供することである。

15

本発明のもう1つの目的は、燃料電池に使用するのに十分な高導電性を有するとともに、機械的強度及び耐熱性、耐薬品性、寸法安定性等の耐久性に優れた固体高分子電解質複合膜、及びその製造方法を提供することである。

発明の開示

20

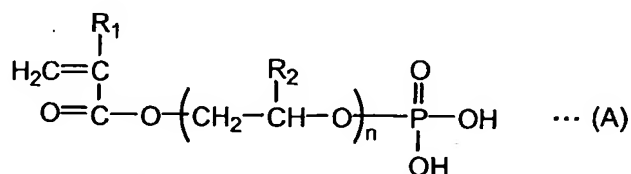
上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者等は、分子内に1個以上のリン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するリン酸基含有不飽和単量体と、分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するスルホン酸基含有不飽和単量体との共重合体からなる固体高分子電解質膜は、導電性が著しく高く、導電性の温度依存性が低く、耐熱性及び耐薬品性に優れていることを発見した。本発明者等はまた、リン酸基含有不飽和単量体 (又はリン酸基含有不飽和単量体及びスルホン酸基含有不飽和単量体) 及び重合開始剤を含有する組成物を補強シートに含浸させるか塗布した後、重合させることにより、有機溶媒を用いることなく、広い温度範囲及び湿度範囲にわたり高いプロトン伝導性を示す、機械的強度及び耐久性に優れた固体高分子電解質複合

25

膜が得られることを発見した。本発明はかかる発明に基づき完成したものである。

すなわち、本発明の固体高分子電解質膜は、分子内に1個以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリン酸基含有不飽和単量体と、分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和単量体とを共重合体してなるリン酸基／スルホン酸基含有樹脂からなることを特徴とする。

リン酸基含有不飽和単量体としては、下記一般式(A)：



(ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されるものが好ましい。R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであるのが好ましい。

スルホン酸基含有不飽和単量体はp-スチレンスルホン酸であるのが好ましい。

リン酸基／スルホン酸基含有樹脂からなるプロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜を製造する方法は、分子内に1個以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリン酸基含有不飽和単量体と、分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するスルホン酸基含有不飽和単量体との混合物をキャストした後、共重合することを特徴とする。

リン酸基含有不飽和単量体とスルホン酸基含有不飽和単量体との混合物に光重合開始剤を添加し、得られた組成物を成形ダイ上にキャストした後、少なくとも一方の面を紫外線透過性板で覆い、紫外線を照射することによりリン酸基含有不飽和単量体とスルホン酸基含有不飽和単量体とを共重合するのが好ましい。

本発明のプロトン伝導性を有する第一の固体高分子電解質複合膜は、リン酸基含有樹脂と補強シートとからなることを特徴とする。リン酸基含有樹脂は、分子内に1個以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリ

ン酸基含有不飽和単量体を重合してなるプロトン伝導性固体高分子であるのが好ましい。補強シートは無機質又は有機質の繊維からなるシートであるのが好ましい。また補強シートは織布、不織布、紙又は樹脂フィルムであるのが好ましい。樹脂フィルムは微多孔性であるのが好ましい。

- 5 リン酸基含有樹脂と補強シートとからなるプロトン伝導性を有する第一の固体高分子電解質複合膜を製造する本発明の方法は、分子内に1個以上のリン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するリン酸基含有不飽和単量体を、補強シートに含浸させるか塗布した後、リン酸基含有不飽和単量体を重合することを特徴とする。

- 10 上記方法においては、リン酸基含有不飽和単量体及び光重合開始剤を含有する組成物を補強シートに含浸させるか塗布した後、補強シートを紫外線透過性の支持基板に挟み、紫外線を照射することにより、リン酸基含有不飽和単量体を重合するのが好ましい。

- 15 本発明のプロトン伝導性を有する第二の固体高分子電解質複合膜は、リン酸基／スルホン酸基含有樹脂と補強シートとからなることを特徴とする。リン酸基／スルホン酸基含有樹脂は、分子内に1個以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリン酸基含有不飽和単量体と、分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するスルホン酸基含有不飽和単量体との共重合体であるのが好ましい。

- 20 リン酸基／スルホン酸基含有樹脂と補強シートとからなるプロトン伝導性を有する第二の固体高分子電解質複合膜を製造する方法は、分子内に1個以上のリン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するリン酸基含有不飽和単量体と、分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するスルホン酸基含有不飽和単量体とを含有する組成物を、補強シート
25 に含浸させるか塗布した後、リン酸基含有不飽和単量体とスルホン酸基含有不飽和単量体とを共重合することを特徴とする。

上記方法においては、リン酸基含有不飽和単量体、スルホン酸基含有不飽和単量体及び光重合開始剤を含有する組成物を補強シートに含浸させるか塗布した後、補強シートを紫外線透過性の支持基板に挟み、紫外線を照射することに

より、リン酸基含有不飽和単量体とスルホン酸基含有不飽和単量体とを共重合するのが好ましい。

本発明の第一及び第二の固体高分子電解質複合膜はいずれも、含水状態において30～80℃の温度範囲で、 $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ の範囲の高い導電性を示すとともに、重量減少開始温度が200℃以上という優れた耐熱性を有し、30～100℃の範囲において伸縮、反り、層間剥離等の外形の変化を起こさず、優れた寸法安定性を示す。特にリン酸基／スルホン酸基含有樹脂を含有する固体高分子電解質複合膜は、導電性の温度依存性が顕著に低く、30～80℃の温度範囲で $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ の範囲の高い導電性を示す。

- 10 また常法ではプロトン伝導性高分子電解質膜を調製するに当たって、予め調製しておいた高分子電解質を有機溶剤に溶解してキャスト製膜するところ、本発明の製造方法では単量体組成物に紫外線を照射して重合又は共重合させるので、有機溶剤を取扱う繁雑さから解放される。

15 図面の簡単な説明

図1はガラス平板2枚の間に固体高分子電解質複合膜を挟んだ状態を示す部分断面側面図であり、

図2はガラス平板2枚の間に固体高分子電解質複合膜を挟んだ状態を示す平面図であり、

- 20 図3(a) は実施例3及び4の固体高分子電解質複合膜について、温度 $T(^{\circ}\text{C})$ と導電率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ との関係を示すグラフであり、

図3(b) は実施例7及び8の固体高分子電解質複合膜について、温度 $T(^{\circ}\text{C})$ と導電率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ との関係を示すグラフであり、

- 25 図3(c) は実施例9及び10の固体高分子電解質複合膜について、温度 $T(^{\circ}\text{C})$ と導電率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ との関係を示すグラフであり、

図3(d) は実施例11及び12の固体高分子電解質複合膜について、温度 $T(^{\circ}\text{C})$ と導電率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ との関係を示すグラフであり、

図3(e) は実施例15及び比較例3の固体高分子電解質複合膜について、温度 $T(^{\circ}\text{C})$ と導電率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ との関係を示すグラフであり、

図3(f) は実施例16及び比較例 4 の固体高分子電解質複合膜について、温度 $T(^{\circ}\text{C})$ と導電率 $\log(\sigma/\text{Scm}^{-1})$ との関係を示すグラフである。

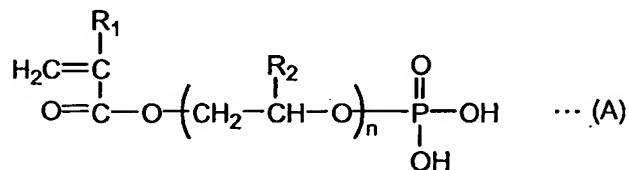
発明を実施するための最良の形態

- 5 以下、本発明のリン酸基含有樹脂又はリン酸基／スルホン酸基含有樹脂を含有するプロトン伝導性固体高分子電解質（複合）膜及びそれらの製造方法について詳細に説明する。

[I] リン酸基含有樹脂及びリン酸基／スルホン酸基含有樹脂

本発明に用いるリン酸基含有樹脂及びリン酸基／スルホン酸基含有樹脂は、

- 10 下記一般式(A):



(ただし R_1 は水素又はアルキル基であり、 R_2 は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、 n は1～6の整数である。) により表されるリン酸基含有不飽和単量体を必須成分として重合又は共重合したものである。 R_1 はH又は CH_3 であり、 R_2 はH、 CH_3 又は CH_2Cl であるのが好ましい。上記リン酸基含有不飽和単量体を、

15 これと共重合しうる他の不飽和単量体と共重合してもよい。

(1) リン酸基含有不飽和単量体

一般式(A)により表されるリン酸基含有不飽和単量体のうち、本発明に好適に使用できる単量体の構造式を表1に示し、これらの単量体の物性を表2に示す。これらの単量体はユニケミカル（株）から商品名 Phosmer™ として販売されて

20 いる。ただし、本発明に使用できるリン酸基含有不飽和単量体はこれらに限定されるものではない。

表 1

名称	構造式	グレード名
アシッド・ホスホオキシ エチルメタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer TM M
メタクロイル・オキシエチル アシッドホスフェート・ モノエタノールアミン塩	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \\ \\ \text{O}^- + \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \end{array} $	Phosmer TM MH
3-クロロ-2-アシッド・ ホスホオキシ プロピルメタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_2\text{Cl})-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer TM CL
アシッド・ホスホオキシ エチルアクリレート	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{CH} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \end{array} $	Phosmer TM A
アシッド・ホスホオキシ ポリオキシエチレングリコール モノメタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \\ n=4\sim 5 \end{array} $	Phosmer TM PE
アシッド・ホスホオキシ ポリオキシプロピレングリコール メタクリレート	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C} \\ \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-\text{P}(=\text{O})(\text{OH})_2 \\ n=5\sim 6 \end{array} $	Phosmer TM PP

表 2

グレード (Phosmer™)		M	MH	CL	A	PE	PP
分子量(g)/リン酸当量(g)		210	271	258.5	196	333	440
比重 (at 20℃)		1.392	1.302	1.453	1.468	1.248	1.157
屈折率 (nd at 20 °C)		1.4562	1.4815	1.4785	1.4664	1.4696	1.4577
粘度 (poise at 20 °C) Brookfield型粘度計 (ロータ No.) により測定		80 (No. 1)	800 (No. 2)	700 (No. 2)	320 (No. 2)	25 (No. 1)	55 (No. 2)
酸化	理論値	533.3	206.6	433.3	571.4	—	—
	実測値	500以下	196	410以下	—	320	255
製品のpH		—	9.4	—	—	—	—
水溶性	(wt % at 20℃)	4.1	4.3	1.3	9.4	—	—
	(wt % at 25℃)	—	—	—	—	4.0	3.2
単量体が可溶な溶媒		有機酸, ケトン, アルコール	2-ヒドロキシエチル メタクリレート, メタノール, エタノール, イソプロピルアルコール, アクリル酸, 酢酸	有機酸, ケトン, アルコール	同左	同左	ベンゼン, トルエン, キシレン

一般式(A)のリン酸基含有不飽和単量体は単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても良い。

5 (2) 共重合し得る他の不飽和単量体

上記リン酸基含有不飽和単量体と共重合し得る不飽和単量体は次の2群(2-1)、(2-2)に大別できる。

(2-1) 酸基を含有する不飽和単量体

- 酸基を含有する不飽和単量体は、分子内に少なくとも1つの酸基と、少なくとも1つのエチレン性不飽和結合を有する化合物である。酸基としては、スルホン酸基、カルボン酸基等が挙げられる。このうちスルホン酸基含有不飽和単量体が好ましく、リン酸基含有不飽和単量体とスルホン酸基含有不飽和単量体

との共重合により、リン酸基／スルホン酸基含有樹脂が得られる。リン酸基／スルホン酸基含有樹脂を含有する固体高分子電解質（複合）膜は一層優れた導電性を有するとともに、導電性の温度依存性が顕著に低い。

- スルホン酸基含有不飽和単量体の例としては、アリルスルホン酸、メタアリ
5 ルスルホン酸、ビニルスルホン酸、p-スチレンスルホン酸、(メタ) アクリル酸
ブチル-4-スルホン酸、(メタ) アクリロキシベンゼンスルホン酸、t-ブチルア
クリルアミドスルホン酸、2-アクリル-2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスル
ホン酸等が挙げられる。なかでも p-スチレンスルホン酸が好ましい。ただし、
アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸は、そのアリル基が degradative chain
10 transfer を起こすので、使用量を 65 重量%未満とするのが好ましい。これらの
スルホン酸基含有不飽和単量体は単独でもよいし、2 種以上を併用しても良い。

- カルボン酸基含有不飽和単量体の例としては、(メタ) アクリル酸、クロトン
酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、マレイン酸無水物等が挙げられる。
これらのカルボン酸基含有不飽和単量体は単独でもよいし、2 種以上を併用し
15 ても良い。

(2-2) 酸基を含有しない不飽和単量体

- (2-1) に記載した以外で、常温で気体でなく、分子内に 1 個以上のエチレン性
不飽和結合を有する不飽和単量体は全てこの不飽和単量体に含まれるが、中
でも (メタ) アクリロニトリル、(メタ) アクリル酸エステル類や置換又は無置換
20 のスチレン類が好適である。1 分子内に複数個のエチレン性不飽和結合を含有
するエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパント
リ (メタ) アクリレート、ヘキサメチレンジオールジ (メタ) アクリレートや
ジビニルベンゼン等も、固体高分子電解質（複合）膜の耐薬品性を改良するた
めに使用するのが好ましい。

25 (3) 各不飽和単量体の重量比

リン酸基含有不飽和単量体(1) と他の不飽和単量体(2) との重量比(1)/(2) は
100/0~20/80 の範囲であるが、好ましくは(1)/(2) = 80/20~50/50 である。また
他の不飽和単量体(2) の中で、酸基を含有する不飽和単量体(2-1) とそれ以外の
不飽和単量体(2-2) の重量比は、プロトン伝導性にプラス効果をもたらす(2-1)

- が支配的になるように、 $(2-1)/(2-2) = 100/0 \sim 50/50$ の範囲とするのが好ましい。
- 従って、特に酸基を含有する不飽和単量体(2-1)としてスルホン酸基含有不飽和単量体を使用する場合、リン酸基含有不飽和単量体／スルホン酸基含有不飽和単量体の重量比は $100/0 \sim 20/80$ 、好ましくは $80/20 \sim 50/50$ であり、スルホン酸
- 5 基含有不飽和単量体／他の酸基含有不飽和単量体の重量比は $100/0 \sim 50/50$ である。

[II] 光重合開始剤

本発明で単量体組成物に加える光重合開始剤としては、

- (1) $R-(CO)_x-R'$ ($R, R' =$ 水素又は炭化水素基、 $x = 2 \sim 3$) により表される隣接
- 10 ポリケトン化合物類 (例えばジアセチル、ジベンジル等)、
- (2) $R-CO-CHOH-R'$ ($R, R' =$ 水素又は炭化水素基) により表される α -カルボニルアルコール類 (例えばベンゾイン等)、
- (3) $R-CH(OR'')-CO-R'$ ($R, R', R'' =$ 炭化水素基) により表されるアシロイン・エーテル類 (例えばベンゾインメチルエーテル等)、
- 15 (4) $Ar-CR(OH)-CO-Ar$ ($Ar =$ アリール基、 $R =$ 炭化水素基) により表される α -置換アシロイン類 (例えば α -アルキルベンゾイン等)、及び
- (5) 多核キノン類 (例えば9,10-アンスラキノン等) がある。

これらの光重合開始剤は、それぞれ単独で又は併用して使用することができる。

- 光重合開始剤の使用量は、不飽和単量体の合計重量に対して $0.5 \sim 5$ 重量%の
- 20 範囲、好ましくは $1 \sim 3$ 重量%の範囲である。 0.5 重量%未満だと、所定の紫外線照射時間内に重合又は共重合が完結せず、未反応単量体が残留するので好ましくない。また光重合開始剤の使用量が 5 重量%超だと、得られる樹脂の重合度が低すぎ、樹脂が着色する傾向にあるので好ましくない。

- 本発明では、光重合開始剤の単量体混合物への溶解を容易にし、不飽和単量
- 25 体の粘度を下げ、補強シートへの含浸を容易にし、補強シートへの付着量を減少せしめて固体高分子電解質(複合)膜の膜厚を薄くする等の目的で、希釈剤としてメタノール、アセトン等の低沸点溶剤を加えても良い。

[III] 補強シート

本発明に使用する補強シートは、下記の3群に大別できる。

(1) 無機質繊維からなるシート

ガラス繊維、アルミナ繊維、ロックウール繊維、スラグ繊維等からなる織布、不織布、紙等が挙げられる。無機質繊維からなるシートの坪量は $10 \sim 60 \text{ mg/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 40 \text{ mg/cm}^2$ であり、厚さは $1 \sim 60 \mu\text{m}$ 、好ましくは $5 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲である。

(2) 有機質繊維からなるシート

ナイロン繊維、ポリエステル繊維、アクリル繊維、アラミド繊維等からなる織布、不織布、紙等が挙げられる。ただし、紫外線照射時に固体高分子電解質（複合）膜の温度が 100°C 近くまで上昇することもあるので、それに耐えるのに十分な耐熱性を有することが必要である。有機質繊維からなるシートの坪量と厚さは、(1)の場合と同じである。ただし、含浸又は塗布する単量体組成物がスルホン酸基等の強酸基を有する不飽和単量体を含む場合、ナイロン繊維からなる織布、不織布、紙等は、耐酸性が弱いために不適である。

(3) 樹脂フィルム

単量体組成物を含浸又は塗布する樹脂フィルムとしては、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ 3-メチルペンテン樹脂、ナイロン-6 樹脂、ポリエステル樹脂、熱可塑性ポリウレタン樹脂、ポリスルホン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、アラミド樹脂、ポリイミド樹脂、フッ素系樹脂等のフィルムが好ましい。樹脂フィルムは微多孔性フィルムでも無孔フィルムでもよいが、単量体組成物の含浸性の観点から、前者が好ましい。ただし、含浸させる単量体組成物がスルホン酸基等の強酸基を有する不飽和単量体を含む場合、ナイロンフィルムは、耐酸性が強くないため、不適である。

微多孔性フィルムの場合、微孔の孔径は出来るだけ小さいのが好ましく、特にサブミクロン径であるのが好ましい。また微多孔性フィルム全体の開孔率は出来るだけ大きい方が好ましく、特に $40 \sim 50\%$ （対表面積）であるのが好ましい。樹脂フィルムの厚さは $1 \sim 40 \mu\text{m}$ が好ましく、 $5 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲がより好ましい。

補強シートと単量体組成物の重量比は、補強シートの単量体組成物に対する親和性、換言すれば、単量体組成物の吸収性によって大きく異なるが、一般的

に補強シート／単量体組成物の重量比は 1/20～1/2 の範囲であるのが好ましい。

[IV] 固体高分子電解質（複合）膜の製造方法

- リン酸基含有不飽和単量体とスルホン酸基含有不飽和単量体からなる固体高分子電解質膜の場合、両不飽和単量体及び光重合開始剤を含有する組成物を成形ダイにキャストし、紫外線透過性板で覆った後、紫外線を照射して両不飽和単量体を共重合させることにより、製造することができる。

- またリン酸基含有不飽和単量体（又はリン酸基含有不飽和単量体及びスルホン酸基含有不飽和単量体）と補強シートからなる固体高分子電解質複合膜の場合、不飽和単量体及び光重合開始剤を含有する組成物を補強シートに含浸させるか塗布した後、補強シートを紫外線透過性の支持基板に挟み、紫外線を照射して不飽和単量体を光重合することにより、製造することができる。

- 不飽和単量体組成物を含浸した補強シートを紫外線照射重合するに当たって、これを挟む 2 枚の支持基板は紫外線透過率が高いことのみならず、紫外線照射による重合時の昇温に耐える耐熱性を有すること、及び不飽和単量体組成物及びこれを重合して得られる固体高分子電解質と接着せず、剥離性が良好なことが必要である。

- 通常使用するガラス平板は紫外線透過率と耐熱性については非常に良いが、本発明に使用する不飽和単量体の重合又は共重合により得られる固体高分子電解質と密着するので、予めガラス平板の表面にシリコーン系又はフッ素系の剥離剤を塗布しておくか、フッ素樹脂系の薄い透明フィルムを貼りつけた上で使用するのが好ましい。

- ガラス平板以外に、ポリパーフルオロビニルエーテル樹脂（PFA）、ポリフッ化ビニリデン樹脂（PVDF）等のフッ素系樹脂の他、ポリ 3-メチルペンテン樹脂、ポリプロピレン樹脂等の紫外線透過率の良い 100℃以上の耐熱性を有する樹脂平板を使用することができる。

不飽和単量体組成物をキャストした後で紫外線透過性板で覆って紫外線照射を行うか、不飽和単量体組成物を含浸させるか塗布した補強シートを 2 枚の支持基板の間に挟んで紫外線照射を行うに当たって、空気及び余分な不飽和単量体組成物を系外に絞り出す必要がある。例えば補強シートを使用する場

合、図 1 に示すように、2 枚の支持基板の間に均等に圧力をかけて、クリップ又はクランプで止めた状態で、水平に保ちながら紫外線照射を行うのが好ましい。光重合時の紫外線照射強度は $5 \sim 50 \text{ mW/cm}^2$ 、好ましくは $10 \sim 25 \text{ mW/cm}^2$ とする。

- 5 固体高分子電解質(複合)膜の厚さは $300 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 30 \mu\text{m}$ とする。

本発明を以下の実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

10 実施例 1～16、比較例 1～4

表 3 に示す不飽和単量体組成物に希釈剤としてメタノールを添加して粘度を調整した後、不飽和単量体全体を 100 重量%として、光重合開始剤として 2 重量%のイルガキュア 651 (2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン) 及び 1 重量%のイルガキュア 500 (1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン+ベン

- 15 ゴフェノン) を溶解した。補強シートとして各種の不織布又は紙を採用し、不飽和単量体組成物を補強シートに含浸させた後、図 1 及び図 2 に示すように、シリコーン剥離剤を塗布したガラス平板 2 枚の間に不飽和単量体組成物含浸補強シート挟んだ。高圧水銀灯 (東芝電材 (株) 製トスキュア 400, HC-0411 型) を用いて、不飽和単量体組成物含浸補強シートに 20 mW/cm^2 の紫外線を所定時間照射して、不飽和単量体組成物を光重合させ、固体高分子電解質複合膜を作製した。不飽和単量体組成物、補強シートの種類及び坪量、紫外線照射時間、及び複合膜の性状を表 3 に示す。
- 20

表 3

例 No.		実施例 1			実施例 2			実施例 3	
不飽和 単量体 組成物 (wt. %)	Phosmer M	50			—			50	
	Phosmer PP	50			95			50	
	PSSA ⁽¹⁾	—			—			—	
	HDDA ⁽²⁾	—			5			—	
希釈剤 MeOH (wt. %)		0	50	75	0	50	75	50	75
補強材 シート	種類	GF 不織布 GHN-30CGL ⁽³⁾			GF 不織布 GHN-30CGL			GF 不織布 GMC-050E ⁽⁴⁾	
	坪量(mg/cm ²)	30			30			50	
照射時間 [表+裏 (sec)]		40 + 40			40 + 40			40 + 40	
複合膜	樹脂/補強材 シート ⁽¹⁰⁾	9.6	7.5	4.7	8.5	6.1	4.2	7.2	4.0
	平滑性	良好			良好			良好	
	ピンホール	ナシ			ナシ			ナシ	
	厚さ(μm)	170	140	110	160	130	110	170	120
	導電率測定 の有無	No			No			Yes	No

表 3 (続き)

例 No.		実施例 4		実施例 5	実施例 6
不飽和 単量体 組成物 (wt. %)	Phosmer M	—		50	—
	Phosmer PP	95		50	95
	PSSA ⁽¹⁾	—		—	—
	HDDA ⁽²⁾	5		—	5
希釈剤 MeOH (wt. %)		50	75	75	50
補強材 シート	種類	GF 不織布 GMC-050E		GF 紙 ⁽⁵⁾	GF 紙
	坪量(mg/cm ²)	50		40	40
照射時間 [表+裏 (sec)]		40 + 40		40 + 40	40 + 40
複合膜	樹脂/補強材 シート ⁽¹⁰⁾	6.0	5.0	4.5	5.3
	平滑性	良好		良好	良好
	ピンホール	ナシ		ナシ	ナシ
	厚さ(μm)	160	100	90	87
	導電率測定 の有無	Yes	No	No	No

表 3 (続き)

例 No.		実施例 7	実施例 8	実施例 9
不飽和 単量体 組成物 (wt. %)	Phosmer M	50	—	50
	Phosmer PP	50	95	50
	PSSA ⁽¹⁾	—	—	—
	HDDA ⁽²⁾	—	5	—
希釈剤 MeOH (wt. %)		75	50	75
補強材 シート	種類	PAN 紙 ⁽⁶⁾	PAN 紙	アラミド不織布 XL-1040 ⁽⁷⁾
	坪量(mg/cm ²)	38	38	40
照射時間 [表+裏 (sec)]		40 + 40	40 + 40	120 + 120
複合膜	樹脂/補強 材シート ⁽¹⁰⁾	3.8	5.0	13.3
	平滑性	良好	良好	良好
	ピンホール	ナシ	ナシ	ナシ
	厚さ(μm)	75	70	200
	導電率測定 の有無	Yes	Yes	Yes

表 3 (続き)

例 No.		実施例 10	実施例 11	実施例 12
不飽和 単量体 組成物 (wt. %)	Phosmer M	—	50	—
	Phosmer PP	95	50	95
	PSSA ⁽¹⁾	—	—	—
	DDDA ⁽²⁾	5	—	5
希釈剤 MeOH (wt. %)		50	75	50
補強材 シート	種類	アラミド不織布 XL-1040	アラミド紙 ⁽⁸⁾	アラミド紙
	坪量(mg/cm ²)	40	35	35
照射時間 [表+裏 (sec)]		120 + 120	120 + 120	120 + 120
複合膜	樹脂/補強 材シート ⁽¹⁰⁾	10.1	5.6	4.7
	平滑性	良好	良好	良好
	ピンホール	ナシ	ナシ	ナシ
	厚さ(μm)	190	45	38
	導電率測定 の有無	Yes	Yes	Yes

表 3 (続き)

例 No.		実施例 13	実施例 14	実施例 15
不飽和 単量体 組成物 (wt. %)	Phosmer M	50	—	50
	Phosmer PP	50	95	—
	PSSA ⁽¹⁾	—	—	50
	HDDA ⁽²⁾	—	5	—
希釈剤 MeOH (wt. %)		50	50	70
補強材 シート	種類	ハイポア 6022 ⁽⁹⁾	ハイポア 6022	GF不織布 GHN-30CGL
	坪量(mg/cm ²)	25	25	30
照射時間 [表+裏 (sec)]		40 + 40	40 + 40	60 + 60
複合膜	樹脂/補強 材シート ⁽¹⁰⁾	3.1	2.7	2.3
	平滑性	良好	良好	良好
	ピンホール	ナシ	ナシ	ナシ
	厚さ(μm)	37	20	104
	導電率測定 の有無	No	No	Yes

表 3 (続き)

例 No.		実施例 16	比較例 1	比較例 2
不飽和 単量体 組成物 (wt. %)	Phosmer M	50	50	—
	Phosmer PP	—	50	95
	PSSA ⁽¹⁾	50	—	—
	HDDA ⁽²⁾	—	—	5
希釈剤 MeOH (wt. %)		70	50	50
補強材 シート	種類	ナイロンネット	—	—
	坪量(mg/cm ²)	50	—	—
照射時間 [表+裏 (sec)]		60 + 60	40 + 40	40 + 40
複合膜	樹脂/補強 材シート ⁽¹⁰⁾	0.8	—	—
	平滑性	良好	良好	良好
	ピンホール	ナシ	ナシ	ナシ
	厚さ(μm)	約 100	約 30	約 20
	導電率測定 の有無	Yes	No	No

表 3 (続き)

例 No.		比較例 3	比較例 4
不飽和 単量体 組成物 (wt. %)	Phosmer M	—	—
	Phosmer PP	—	—
	PSSA ⁽¹⁾	100	100
	HDHA ⁽²⁾	—	—
希釈剤 MeOH (wt. %)		82	82
補強材 シート	種類	GF 不織布 GHN-30CGL	ナイロンネット
	坪量(mg/cm ²)	30	50
照射時間 [表+裏 (sec)]		60 + 60	60 + 60
複合膜	樹脂/補強 材シート ⁽¹⁰⁾	1.4	0.3
	平滑性	良好	良好
	ピンホール	ナシ	ナシ
	厚さ(μm)	52	100
	導電率測定 の有無	Yes	Yes

注：(1) PSSA：p-スチレンスルホン酸

(2) HDHA：ヘキサメチレンジオールジアクリレート

5 (3) GF (グラスファイバー) 不織布 GHN-30CGL (王子製紙(株)製の市販品)

(4) GF (グラスファイバー) 不織布 GMC-050E (王子製紙(株)製の市販品)

(5) GF (グラスファイバー) 紙 (阿波製紙(株)製の試作品)

(6) PAN (ポリアクリロニトリル) 紙 (阿波製紙(株)製の試作品)

10 (7) アラミド不織布 XL-1040 (日本バイリーン(株)製の試作品)

(8) アラミド紙 (阿波製紙(株)製の試作品)

(9) PE(ポリエチレン)微多孔フィルム ハイポアTM6022 (旭化成工業(株) 製)

(10) 樹脂／補強材シートの重量比。

5 実施例及び比較例の代表的な固体高分子電解質複合膜について、相対湿度 90%及び温度範囲 30～80°C で導電率を測定した。結果を図 3(a) ～(f) に示す。

表 3(a) ～(f)に示す結果から、本発明の方法に従えば、いずれの補強シートを用いても、表面が平滑でピンホールのない固体高分子電解質複合膜を作ることができることが分かる。なお希釈剤を使用することにより、補強シートに付着
10 する樹脂量を数分の 1 以下にすることができた。実施例の固体高分子電解質複合膜の厚さは 20～200 μm の範囲であるが、補強シートの坪量、補強シートと不飽和単量体組成物との親和性、樹脂の付着割合、換言すれば単量体組成物の付着量とそれを搾り出す圧力を適宜調整することにより、所望の厚さとする
ことができる。

15 図 3(a) ～(f)に示す結果から、本発明の固体高分子電解質複合膜の導電率は $10^{-5} \sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ のオーダーであり、リン酸基を官能基とする高分子電解質としては良好な水準にあることが分かる。特にリン酸基含有不飽和単量体と p-スチ
レンスルホン酸との共重合体からなるリン酸基／スルホン酸基含有樹脂を含有
する固体高分子電解質複合膜 (実施例 15 及び 16) は、導電性の温度依存性が
20 著しく低く、30～80°C の温度範囲で $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ と高い導電性を示した。これに対して比較例 3 及び 4 の固体高分子電解質複合膜は p-スチレンスルホン酸の単独重合体を用いているため、実施例 15 及び 16 の固体高分子電解質複合膜に比べて導電性が低く、導電性の温度依存性が高い。

以上の実施例では補強シートを有する固体高分子電解質複合膜の実験結果を
25 示したが、補強シートを有さない固体高分子電解質膜も同じ電解質特性を有することは明らかである。従って高い機械的強度が要求されない用途には、補強シートを有さない固体高分子電解質膜を好適に使用することができる。

以上詳述した通り、リン酸基含有不飽和単量体及びスルホン酸基含有不飽和単量体を含む組成物をキャストイングした後で紫外線照射等により共重合させ

- るか、リン酸基含有不飽和単量体（又はリン酸基含有不飽和単量体及びスルホン酸基含有不飽和単量体）を含む組成物を補強シートに含浸又は塗布した後、紫外線照射等により重合又は共重合することにより、有機溶媒を排出することなく、広い温度範囲及び湿度範囲にわたり高いプロトン伝導性を示す固体高分子電解質（複合）膜を得ることができる。特に補強シートを用いた固体高分子電解質複合膜の場合、耐熱性、耐薬品性及び寸法安定性に優れているという利点を有する。
- 5

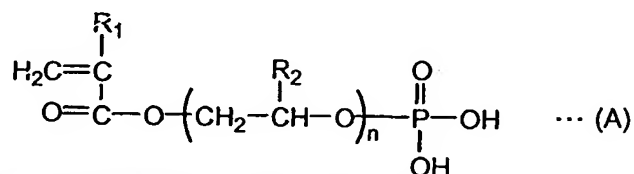
- またリン酸基含有不飽和単量体とスルホン酸基含有不飽和単量体との共重合体からなるリン酸基／スルホン酸基含有樹脂を含有する固体高分子電解質（複合）膜は、導電性が一層高く、導電性の温度依存性が低い。
- 10

このような特徴を有する本発明の固体高分子電解質（複合）膜は、一次電池、二次電池、燃料電池等の固体電解質膜、表示素子、各種センサー、信号伝達媒体、固体コンデンサー、イオン交換膜等に好適である。

請求の範囲

1. 分子内に1個以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリン酸基含有不飽和単量体と、分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するスルホン酸基含有不飽和単量体とを共重合体してなるリン酸基／スルホン酸基含有樹脂からなることを特徴とする固体高分子電解質膜。

2. 請求項1に記載の固体高分子電解質膜において、前記リン酸基含有不飽和単量体は、下記一般式(A)：



- 10 (ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されることを特徴とする固体高分子電解質膜。

3. 請求項2に記載の固体高分子電解質膜において、R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであることを特徴とする固体高分子電解質膜。

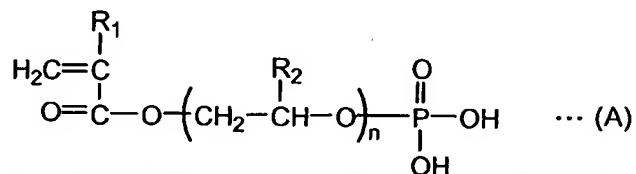
- 15 4. 請求項1～3のいずれかに記載の固体高分子電解質膜において、前記スルホン酸基含有不飽和単量体がp-スチレンスルホン酸であることを特徴とする固体高分子電解質膜。

5. リン酸基／スルホン酸基含有樹脂からなるプロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜を製造する方法であって、分子内に1個以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリン酸基含有不飽和単量体と、分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するスルホン酸基含有不飽和単量体との混合物をキャストリングした後、共重合すること
- 20 を特徴とする方法。

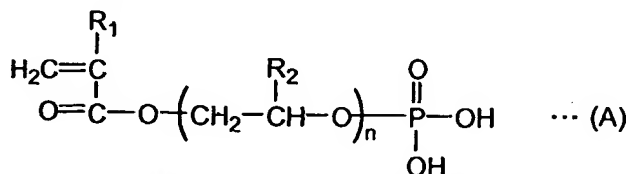
6. 請求項5に記載の方法において、前記リン酸基含有不飽和単量体と前記スルホン酸基含有不飽和単量体との混合物に光重合開始剤を添加し、得られた組成物を成形ダイ上にキャストリングした後、少なくとも一方の面を紫外線透過
- 25

性板で覆い、紫外線を照射することにより前記リン酸基含有不飽和単量体と前記スルホン酸基含有不飽和単量体とを共重合することを特徴とする方法。

7. 請求項5又は6に記載の方法において、前記リン酸基含有不飽和単量体は、下記一般式(A)：

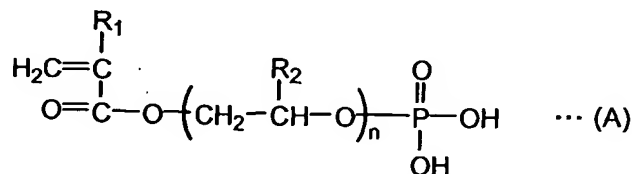


- 5 (ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されることを特徴とする方法。
8. 請求項7に記載の方法において、R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであることを特徴とする方法。
9. 請求項5～8のいずれかに記載の方法において、前記スルホン酸基含有不飽和単量体がp-スチレンスルホン酸であることを特徴とする方法。
10. リン酸基含有樹脂と補強シートとからなることを特徴とするプロトン伝導性を有する固体高分子電解質複合膜。
11. 請求項10に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記リン酸基含有樹脂が、分子内に1個以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリン酸基含有不飽和単量体を重合してなるプロトン伝導性固体高分子であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
12. 請求項10又は11に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記リン酸基含有不飽和単量体は、下記一般式(A)：



- (ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
13. 請求項12に記載の固体高分子電解質複合膜において、R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。

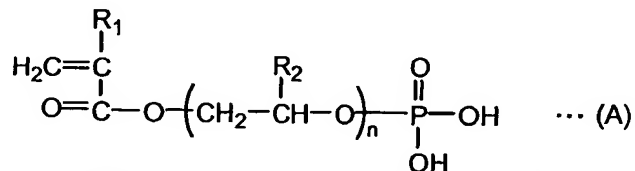
14. 請求項10～13のいずれかに記載の固体高分子電解質複合膜において、前記補強シートが無機質又は有機質の繊維からなるシートであることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
15. 請求項14に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記補強シートが織布、不織布又は紙であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
16. 請求項10～13のいずれかに記載の固体高分子電解質複合膜において、前記補強シートが樹脂フィルムであることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
17. 請求項 16 に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記樹脂フィルムが微多孔性であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
- 10 18. リン酸基含有樹脂と補強シートとからなるプロトン伝導性を有する固体高分子電解質複合膜を製造する方法であって、分子内に1個以上のリン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するリン酸基含有不飽和単量体を、補強シートに含浸させるか塗布した後、前記リン酸基含有不飽和単量体を重合することを特徴とする方法。
- 15 19. 請求項 18 に記載の方法において、前記リン酸基含有不飽和単量体及び光重合開始剤を含有する組成物を補強シートに含浸させるか塗布した後、前記補強シートを紫外線透過性の支持基板に挟み、紫外線を照射することにより前記リン酸基含有不飽和単量体を重合することを特徴とする方法。
20. 請求項18又は19に記載の方法において、前記リン酸基含有不飽和単量体は、
- 20 下記一般式(A)：



(ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されることを特徴とする方法。

21. 請求項20に記載の方法において、R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであることを特徴とする方法。
- 25 22. 請求項18～21のいずれかに記載の方法において、前記補強シートが無機質又は有機質の繊維からなるシートであることを特徴とする方法。

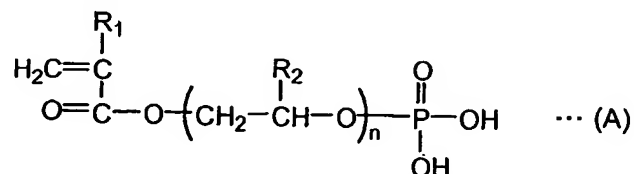
23. 請求項22に記載の方法において、前記補強シートが織布、不織布又は紙であることを特徴とする方法。
24. 請求項18～21のいずれかに記載の方法において、前記補強シートが樹脂フィルムであることを特徴とする方法。
- 5 25. 請求項 24 に記載の方法において、前記樹脂フィルムが微多孔性であることを特徴とする方法。
26. リン酸基／スルホン酸基含有樹脂と補強シートとからなることを特徴とするプロトン伝導性を有する固体高分子電解質複合膜。
27. 請求項26に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記リン酸基／スルホン酸基含有樹脂は、分子内に1個以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリン酸基含有不飽和単量体と、分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するスルホン酸基含有不飽和単量体との共重合体であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
- 10 28. 請求項26又は27に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記リン酸基含有不飽和単量体は、下記一般式(A)：
- 15



(ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。

29. 請求項28に記載の固体高分子電解質複合膜において、R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
- 20 30. 請求項26～29のいずれかに記載の固体高分子電解質複合膜において、前記スルホン酸基含有不飽和単量体がp-スチレンスルホン酸であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
31. 請求項26～30のいずれかに記載の固体高分子電解質複合膜において、前記補強シートが無機質又は有機質の繊維からなるシートであることを特徴とする
- 25 固体高分子電解質複合膜。

32. 請求項31に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記補強シートが織布、不織布又は紙であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
33. 請求項26～30のいずれかに記載の固体高分子電解質複合膜において、前記補強シートが樹脂フィルムであることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
- 5 34. 請求項 33 に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記樹脂フィルムが微多孔性であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。
35. リン酸基／スルホン酸基含有樹脂と補強シートとからなるプロトン伝導性を有する固体高分子電解質複合膜を製造する方法であって、分子内に1個以上のリン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するリン酸基含有不飽和単量体と、分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するスルホン酸基含有不飽和単量体とを含有する組成物を、補強シートに含浸させるか塗布した後、前記リン酸基含有不飽和単量体と前記スルホン酸基含有不飽和単量体とを共重合することを特徴とする方法。
- 10 36. 請求項 35 に記載の方法において、前記リン酸基含有不飽和単量体、前記スルホン酸基含有不飽和単量体及び光重合開始剤を含有する組成物を補強シートに含浸させるか塗布した後、前記補強シートを紫外線透過性の支持基板に挟み、紫外線を照射することにより前記リン酸基含有不飽和単量体と前記スルホン酸基含有不飽和単量体とを共重合することを特徴とする方法。
- 15 37. 請求項35又は36に記載の方法において、前記リン酸基含有不飽和単量体は、
- 20 下記一般式(A)：



(ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されることを特徴とする方法。

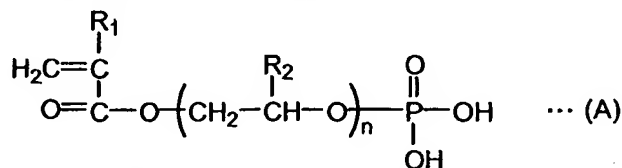
38. 請求項37に記載の方法において、R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであることを特徴とする方法。
- 25 39. 請求項35～38のいずれかに記載の方法において、前記スルホン酸基含有不飽和単量体がp-スチレンスルホン酸であることを特徴とする方法。

40. 請求項35～39のいずれかに記載の方法において、前記補強シートが無機質又は有機質の繊維からなるシートであることを特徴とする方法。
41. 請求項40に記載の方法において、前記補強シートが織布、不織布又は紙であることを特徴とする方法。
- 5 42. 請求項35～39のいずれかに記載の方法において、前記補強シートが樹脂フィルムであることを特徴とする方法。
43. 請求項 42 に記載の方法において、前記樹脂フィルムが微多孔性であることを特徴とする方法。

補正書の請求の範囲

[2002年3月26日 (26. 03. 02) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
1,2,4-6,9,11,12,14及び16は補正された；出願当初の請求の範囲
10は取り下げられた；他の請求の範囲は変更なし。(6頁)]

1. (補正後) リン酸基／スルホン酸基含有樹脂からなるプロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜であって、前記リン酸基／スルホン酸基含有樹脂は、分子内に1個以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリン酸基含有不飽和単量体(1)と、前記リン酸基含有不飽和単量体(1)以外の不飽和単量体(2)とからなる共重合体であり、前記不飽和単量体(2)はリン酸基以外の酸基を含有する不飽和単量体(2-1)とそれ以外の不飽和単量体(2-2)からなり、リン酸基以外の酸基を含有する不飽和単量体(2-1)は分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するスルホン酸基含有不飽和単量体(2-1-1)と、リン酸基及びスルホン酸基以外の酸基を含有する不飽和単量体(2-1-2)とからなり、(1)/(2)の重量比は80/20～50/50であり、(2-1)/(2-2)の重量比は100/0～50/50であり、(1)/(2-1-1)の重量比は80/20～50/50であり、(2-1-1)/(2-1-2)の重量比は100/0～50/50であることを特徴とする固体高分子電解質膜。
2. (補正後) 請求項1に記載の固体高分子電解質膜において、前記リン酸基含有不飽和単量体(1)は、下記一般式(A)：



(ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されることを特徴とする固体高分子電解質膜。

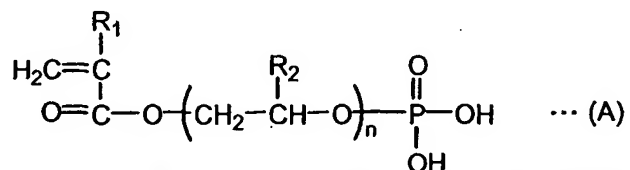
3. 請求項2に記載の固体高分子電解質膜において、R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであることを特徴とする固体高分子電解質膜。
4. (補正後) 請求項1～3のいずれかに記載の固体高分子電解質膜において、前記スルホン酸基含有不飽和単量体(2-1-1)がp-スチレンスルホン酸であることを特徴とする固体高分子電解質膜。
5. (補正後) リン酸基／スルホン酸基含有樹脂からなるプロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜を製造する方法であって、前記リン酸基／スルホン酸基

含有樹脂は、分子内に1個以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリン酸基含有不飽和単量体(1)と、前記リン酸基含有不飽和単量体(1)以外の不飽和単量体(2)とからなる共重合体であり、前記不飽和単量体(2)はリン酸基以外の酸基を含有する不飽和単量体(2-1)とそれ以外の不飽和単量体(2-2)からなり、リン酸基以外の酸基を含有する不飽和単量体(2-1)は分子内に1個以上のスルホン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するスルホン酸基含有不飽和単量体(2-1-1)と、リン酸基及びスルホン酸基以外の酸基を含有する不飽和単量体(2-1-2)とからなり、(1)/(2)の重量比は80/20～50/50であり、(2-1)/(2-2)の重量比は100/0～50/50であり、(1)/(2-1-1)の重量比は80/20～50/50であり、(2-1-1)/(2-1-2)の重量比は100/0～50/50であり、前記不飽和単量体の混合物をキャストイングした後、共重合することを特徴とする方法。

6. (補正後) 請求項5に記載の方法において、前記不飽和単量体の混合物に光重合開始剤を添加し、得られた組成物を成形ダイ上にキャストイングした後、少なくとも一方の面を紫外線透過

性板で覆い、紫外線を照射することにより前記不飽和単量体を共重合することを特徴とする方法。

7. 請求項5又は6に記載の方法において、前記リン酸基含有不飽和単量体(1)は、下記一般式(A)：



5 (ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されることを特徴とする方法。

8. 請求項7に記載の方法において、R₁はH又はCH₃であり、R₂はH、CH₃又はCH₂Clであることを特徴とする方法。

9. (補正後) 請求項5～8のいずれかに記載の方法において、前記スルホン酸

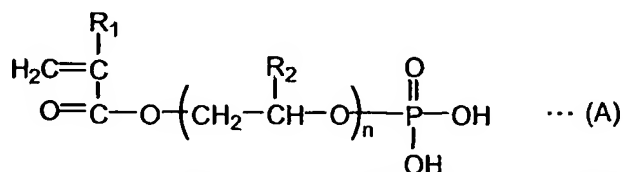
10 基含有不飽和単量体(2-1-1)がp-スチレンスルホン酸であることを特徴とする方法。

10. (削除)

11. (補正後) リン酸基含有樹脂と補強シートとからなるプロトン伝導性を有する固体高分子電解質複合膜において、前記リン酸基含有樹脂が、分子内に1個

15 以上のリン酸基と1個以上のエチレン性不飽和結合とを有するリン酸基含有不飽和単量体を重合してなるプロトン伝導性固体高分子であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。

12. (補正後) 請求項11に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記リン酸基含有不飽和単量体は、下記一般式(A)：



20 (ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。

13. 請求項12に記載の固体高分子電解質複合膜において、R₁はH又はCH₃であ

り、 R_2 はH、 CH_3 又は CH_2Cl であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。

14. (補正後) 請求項11～13のいずれかに記載の固体高分子電解質複合膜において、前記補強シートが無機質又は有機質の繊維からなるシートであることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。

15. 請求項14に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記補強シートが織
5 布、不織布又は紙であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。

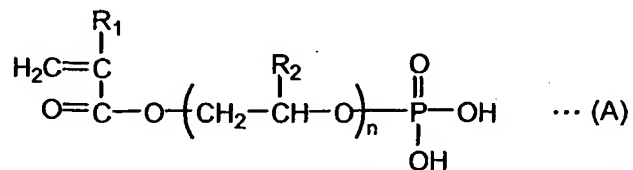
16. (補正後) 請求項11～13のいずれかに記載の固体高分子電解質複合膜において、前記補強シートが樹脂フィルムであることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。

17. 請求項 16 に記載の固体高分子電解質複合膜において、前記樹脂フィルムが
10 微多孔性であることを特徴とする固体高分子電解質複合膜。

18. リン酸基含有樹脂と補強シートとからなるプロトン伝導性を有する固体高分子電解質複合膜を製造する方法であって、分子内に1個以上のリン酸基及び1個以上のエチレン性不飽和結合を有するリン酸基含有不飽和単量体を、補強シートに含浸させるか塗布した後、前記リン酸基含有不飽和単量体を重合することを特徴とする方法。

19. 請求項 18 に記載の方法において、前記リン酸基含有不飽和単量体及び光重合開始剤を含有する組成物を補強シートに含浸させるか塗布した後、前記補強シートを紫外線透過性の支持基板に挟み、紫外線を照射することにより前記リン酸基含有不飽和単量体を重合することを特徴とする方法。

20 20. 請求項18又は19に記載の方法において、前記リン酸基含有不飽和単量体は、
下記一般式(A)：



(ただしR₁は水素又はアルキル基であり、R₂は水素又は置換又は無置換のアルキル基であり、nは1～6の整数である。)により表されることを特徴とする方法。

21. 請求項20に記載の方法において、 R_1 はH又は CH_3 であり、 R_2 はH、 CH_3 又は
25 CH_2Cl であることを特徴とする方法。

22. 請求項18～21のいずれかに記載の方法において、前記補強シートが無機質

又は有機質の繊維からなるシートであることを特徴とする方法。

条約第 19 条(1)の規定に基づく説明書

請求の範囲第 1 項は、本発明の固体高分子電解質膜に用いるリン酸基／スルホン酸基含有樹脂中の各不飽和単量体の重量比を明らかにしたものである。

請求の範囲第 2 項は、リン酸基含有不飽和単量体に番号を付して明確にしたものである。

請求の範囲第 4 項は、スルホン酸基含有不飽和単量体に番号を付して明確にしたものである。

請求の範囲第 5 項は、本発明の固体高分子電解質膜を製造する方法において用いるリン酸基／スルホン酸基含有樹脂の各不飽和単量体の重量比を明らかにしたものである。

請求の範囲第 6 項は、請求の範囲第 5 項の補正に伴って語句を変更したものである。

請求の範囲第 9 項は、スルホン酸基含有不飽和単量体に番号を付して明確にしたものである。

請求の範囲第 10 項は、これを削除したものである。

請求の範囲第 11 項は、請求の範囲第 10 項の削除に伴って変更したものである。

請求の範囲第 12 項は、請求の範囲第 10 項の削除に伴って変更したものである。

請求の範囲第 14 項は、請求の範囲第 10 項の削除に伴って変更したものである。

請求の範囲第 16 項は、請求の範囲第 10 項の削除に伴って変更したものである。

図1

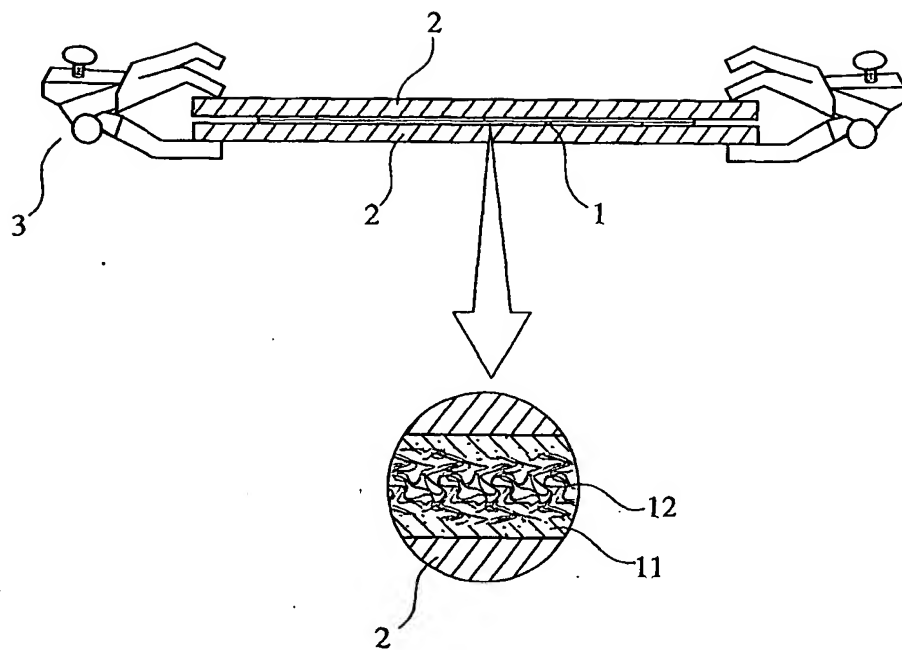


図2

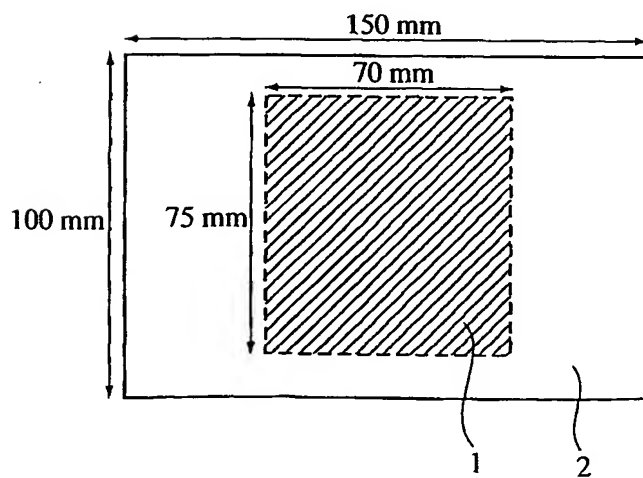


図3(a)

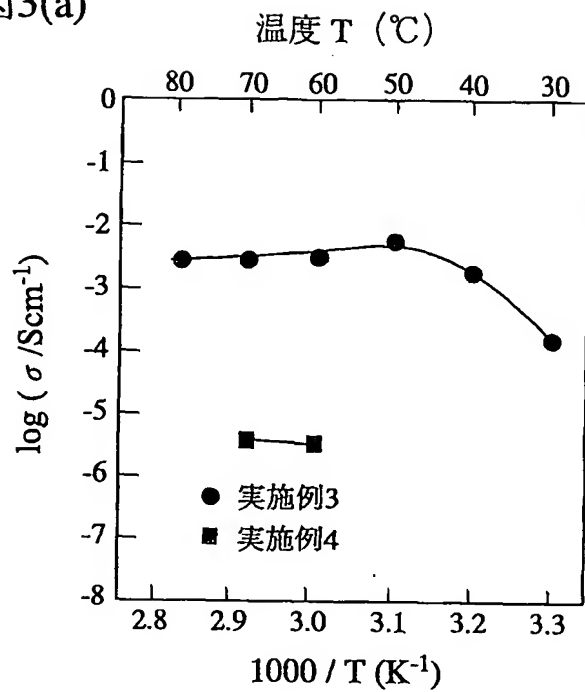


図3(b)

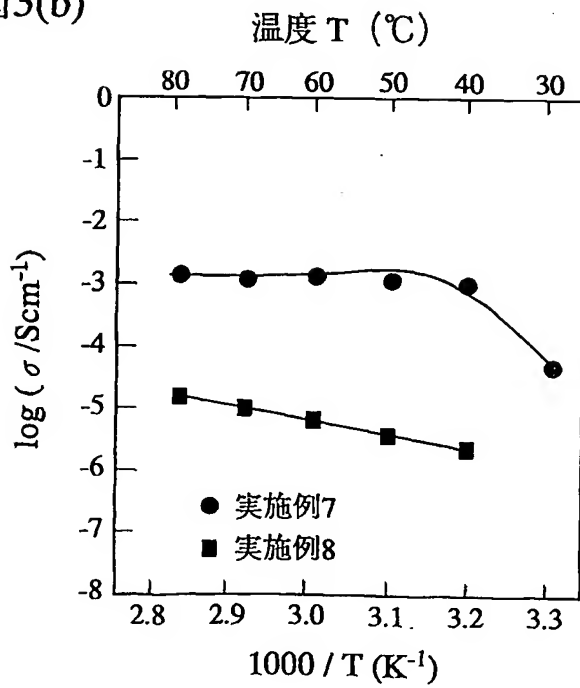


図3(c)

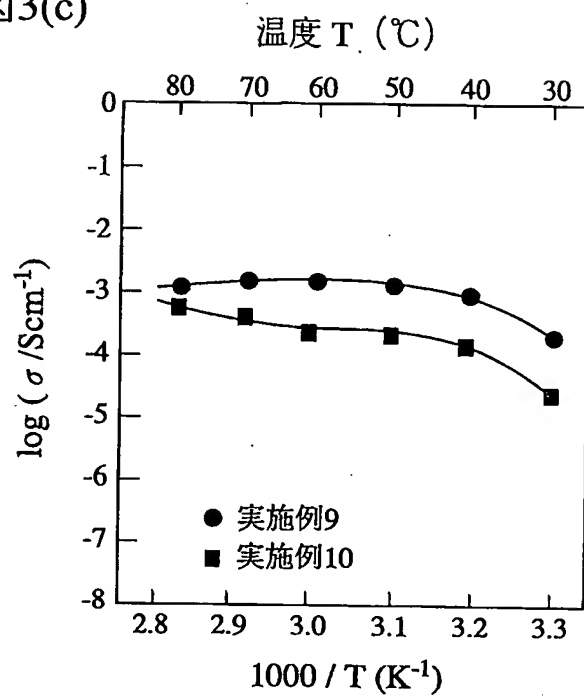


図3(d)

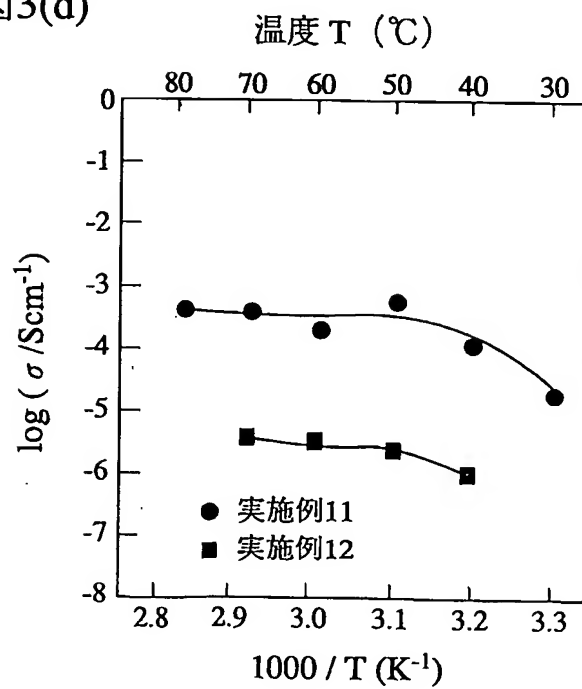


図3(e)

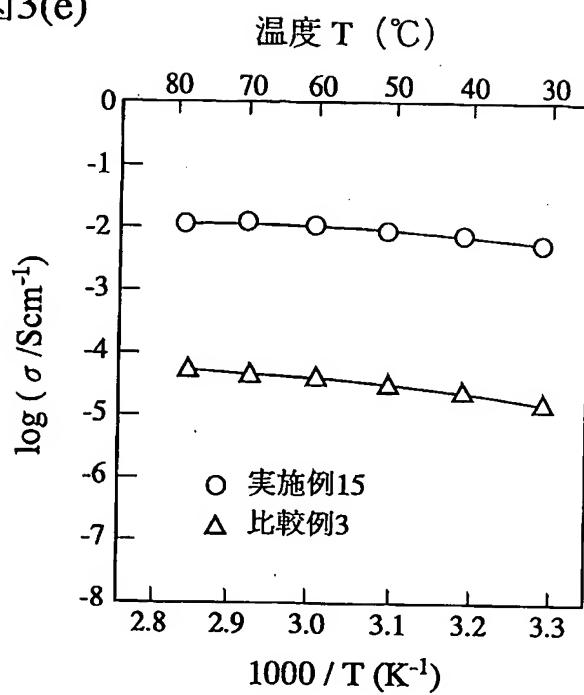
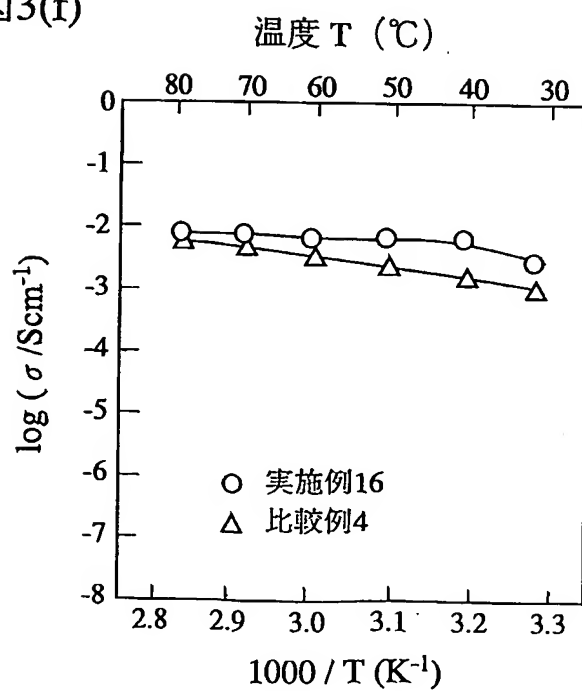


図3(f)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09209

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ H01B 1/06, C08F 2/00, C08F 2/50, C08F30/02, H01M 8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01B 1/06, C08F 2/00, C08F 2/50, C08F30/02, H01M 8/02, H01M 6/18, H01M10/40, H01G 9/028, G01N27/406

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS, DIALOG (WPI/L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 48-4547 A (Kansai Paint Co., Ltd.), 20 January, 1973 (20.01.73), Claims; page 2, upper right column, line 1 to page 4, upper left column, line 17 (Family: none)	1-9
Y	Daisuke INAGAKI et al., "Phosphonic-Sanki wo yuusuru Shinki Proton Dendou-sei Koubunshi no Gousei to Tokusei Hyouka (I)", Koubunshi Gakkai Yokoushuu, 12 May, 1999 (12.05.99), Vol.48, No.3, page 414	1-9
Y	JP 7-50170 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 February, 1995 (21.02.95), Claims; Par. Nos. [0001] to [0015]	1-9
P,A	JP 2001-114834 A (Uni-Chemical Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01) (Family: none)	1-9

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 January, 2002 (15.01.02)Date of mailing of the international search report
29 January, 2002 (29.01.02)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09209

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

(See extra sheet.)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
Claims 1 to 9

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No. II of continuation of first sheet (1)

The claim of this international application describes inventions in claims 1 to 43. A group of inventions set forth in these claims can comply with the requirement of unity of invention only when there is a special technical feature which makes the group of inventions so linked as to form a single general inventive concept.

Therefore, a discussion is made on whether there is a special technical feature which makes a group of inventions set forth in claims 1 to 43 so linked as to form a single general inventive concept. A group of inventions set forth in claims 1 to 43 are linked only by a matter, i.e., "a solid polyelectrolyte membrane comprising a resin bearing phosphoric acid groups", but this matter is disclosed in, e.g., JP 57-115426 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 July, 1982 (17. 07. 82), JP 64-22932 A (Tonen General Sekiyu K.K.), 25 January, 1989 (25. 01. 89), JP 7-296634 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 November, 1995 (10. 11. 95), and so on, thus being not a special technical feature.

Among a group of inventions set forth in claims 1 to 43, therefore, there is no special technical feature which makes the group of inventions so linked as to form a single general inventive concept. Thus, it is apparent that a group of inventions set forth in claims 1 to 43 do not comply with the requirement of unity of invention.

Then, a discussion is made on the number of groups of inventions which are each so linked as to form a single general inventive concept, i.e., the number of inventions.

Form the viewpoint of specific embodiments of inventions set forth in independent claims, the claim of this international application describes six groups of inventions, that is, claims 1-4, claims 5-9, claims 10-17, claims 18-25, claims 26-34, and claims 35-43.

A group of inventions set forth in claims 10-17, 18-25, 26-34, and 35-43 are linked by a matter, i.e., "a proton -conductive solid polyelectrolyte composite membrane characterized by comprising both a resin bearing phosphoric acid groups and a supporting sheet" which is the invention of claim 10. However, this matter is also disclosed in, e.g., JP 57-115426 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 July, 1982 (17. 07. 82), JP 64-22932 A (Tonen General Sekiyu K.K.), 25 January, 1989 (25. 01. 89), JP 7-296634 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 November, 1995 (10. 11. 95), and so on, thus being not a special technical feature. Since the matter set forth in claim 10 is, as described above, not a special technical feature, there is no special technical feature between the invention of claim 10 and the invention of claim 11, 12, 14, or 16 referring to claim 10 which makes the inventions so linked as to form a single general inventive concept. Furthermore, the matter of claim 16 referring to claim 10 is also disclosed in, e.g., JP 57-115426 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 17 July, 1982 (17. 07. 82), JP 64-22932 A (Tonen General Sekiyu K.K.), 25 January, 1989 (25. 01. 89), JP 7-296634 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 10 November, 1995 (10. 11. 95), and so on, thus being a special technical feature. Between the inventions of claims 16 and 17 referring to claim 10, therefore, there is no special technical feature which makes the inventions so linked as to form a single general inventive concept.

Meanwhile, claim 5 describes a process for producing a solid polyelectrolyte membrane set forth in claim 1, claim 18 describes a process for producing a solid polyelectrolyte composite membrane set forth in claim 11, and claim 35 describes a process for producing a solid polyelectrolyte composite membrane set forth in claim 26; and it cannot be denied that the matters set forth in claims 1, 11, and 26 are each a special technical feature which makes the inventions so linked as to form a single general inventive concept. Further, there is no other matter which can link a plurality of inventions set forth in the claim.

Thus, claims 12, 14, 16, and 17 each describe an invention lacking a special technical feature because of its referring to claim 10 and an invention involving a special technical feature by virtue of its referring to claim 11. Further, the inventions referring to claim 10 are each one invention. Therefore, the claim of this international application describes eight inventions, that is, a group of inventions of claims 1 to 9; the invention of claim 10, the invention of claim 12 referring to claim 10, the invention of claim 14 referring to claim 10, the invention of claim 16 referring to claim 10, the invention of claim 17 referring to claim 16, a group consisting of the inventions of claims 11 and 18 to 25 and the inventions of claims 12 to 17 referring to claim 11, and a group of inventions of claims 26 to 43.

As indicated on the extra sheets, a group of inventions set forth in the claim can comply with the requirement of unity of invention only when there is a special technical feature which makes the group of inventions so linked as to form a single general inventive concept. However, the claim of this international application describes eight inventions, that is, a group of inventions of claims 1-9, the invention of claim 10, the invention of claim 12 referring to claim 10, the invention of claim 14 referring to claim 10, the invention of claim 16 referring to claim 10, the invention of claim 17 referring to claim 16, a group consisting of the inventions of claims 11 and 18-25 and the inventions of claims 12-17 referring to claim 11, and a group of inventions of claims 26-43.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 1/06, C08F 2/00, C08F 2/50, C08F30/02,
H01M 8/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01B 1/06, C08F 2/00, C08F 2/50, C08F30/02,
H01M 8/02, H01M 6/18, H01M10/40, H01G 9/028,
G01N27/406

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

JOIS
DIALOG (WPI/L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 48-4547 A(関西ペイント株式会社)1973. 01. 20, 特許請求の範囲、及び、第2頁右上欄第1行~第4頁左上欄第17行 (ファミリーなし)	1~9
Y	稲垣大助・陸川政弘・讃井浩平, ホスホン酸基を有する新規プロトン伝導性高分子の合成と特性評価 (I), 高分子学会予稿集, 1999. 05. 12, 第48巻, 第3号, p. 414	1~9
Y	JP 7-50170 A(旭化成工業株式会社)1995. 02. 21, 特許請求の範囲、及び、【0001】~【0015】	1~9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 01. 02

国際調査報告の発送日

29.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

印

4 X

8 4 1 4

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, A	JP 2001-114834 A(ユニケミカル株式会社)2001. 04. 24 (ファミリーなし)	1 ~ 9

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項(PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

(特別ページ)に記載したように、請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要であるところ、この国際出願の請求の範囲には、請求項1～9、請求項10、請求項10の記載を引用して記載された請求項12、請求項10の記載を引用して記載された請求項14、請求項10の記載を引用して記載された請求項16、その請求項16の記載を引用して記載された請求項17、請求項11と請求項18～25及び請求項11の記載を引用して記載された請求項12～17、請求項26～43に区分される8個の発明が記載されていると認める。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1～9

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

(第Ⅱ欄のつづき)

この国際出願の請求の範囲には、請求項1～43の発明が記載されているところ、これら請求の範囲に記載されている一群の発明が単一性の要件を満たすには、その一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在が必要である。

そこで、この請求項1～43に記載されている一群の発明を単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴の存在につき検討するに、請求項1～43に記載されている一群の発明は、

「リン酸基含有樹脂を有する固体高分子電解質膜」という事項でのみ連関していると認める。

しかしながら、この事項は先行技術文献、例えば、JP 57-115426 A (旭硝子株式会社) 17. 7月. 1982 (17. 07. 82)、JP 64-22932 A (東亜燃料工業株式会社) 25. 1月. 1989 (25. 01. 89)、及び、JP 7-296634 A (旭化成工業株式会社) 10. 11月. 1995 (10. 11. 95) 等、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。

そうすると、請求項1～43に記載されている一群の発明の間には、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。そのため、請求項1～43に記載されている一群の発明が発明の単一性の要件を満たしていないことは明らかである。

次に、この国際出願の請求の範囲に記載されている、一般的発明概念を形成するように連関している発明の群の数、すなわち、発明の数につき検討する。

独立請求の範囲に記載されている発明の特定の態様からすると、この国際出願の請求の範囲には、請求項1～4、請求項5～9、請求項10～17、請求項18～25、請求項26～34、請求項35～43の6つに区分される発明が記載されている。

ここで、請求項10～17、18～25、26～34、35～43に記載されている一群の発明は、請求項10の発明である、

「リン酸基含有樹脂と補強シートとからなることを特徴とするプロトン伝導性を有する固体高分子電解質複合膜。」という事項で連関していると認めるが、この事項も先行技術文献、例えば、JP 57-115426 A (旭硝子株式会社) 17. 7月. 1982 (17. 07. 82)、JP 64-22932 A (東亜燃料工業株式会社) 25. 1月. 1989 (25. 01. 89)、及び、JP 7-296634 A (旭化成工業株式会社) 10. 11月. 1995 (10. 11. 95) 等、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ない。また、請求項10に記載されている事項が、上記の如く、特別な技術的特徴とはなり得ないことから、請求項10記載の発明と、請求項10の記載を引用して記載されている、請求項11, 12, 14, 16記載の発明との間にも、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなるし、また、さらに、請求項10の記載を引用して記載されている、請求項16に記載されている事項も、先行技術文献、例えば、JP 57-115426 A (旭硝子株式会社) 17. 7月. 1982 (17. 07. 82)、JP 64-22932 A (東亜燃料工業株式会社) 25. 1月. 1989 (25. 01. 89)、及び、JP 7-296634 A (旭化成工業株式会社) 10. 11月. 1995 (10. 11. 95) 等、に記載されているため、特別な技術的特徴とはなり得ないことから、請求項10の記載を引用して記載されている、請求項16記載の発明と、請求項17記載の発明との間にも、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴は存しないこととなる。

ただ、請求項5には請求項1記載の固体高分子電解質膜を製造する方法が記載され、請求項18には請求項11記載の固体高分子電解質複合膜を製造する方法が記載され、請求項35には

請求項26記載の固体高分子電解質複合膜を製造する方法が記載されていると認めるところ、請求項1, 11, 26に記載されている事項が、単一の一般的発明概念を形成するように連関させるための、特別な技術的特徴となっていることについては否定し得ない。また、他に請求の範囲に記載されている複数の発明を連関させている事項は見出し得ない。

そうすると、請求項12, 14, 16, 17に記載される発明は、請求項10の記載を引用して記載されることに起因して特別な技術的特徴が存しないこととなっている発明と、請求項11の記載を引用して記載されることから特別な技術的特徴を有することとなっている発明とが記載されていることとなり、また、請求項10の記載を引用して記載される発明は、各々で、別発明となるから、この国際出願の請求の範囲には、請求項1～9, 請求項10, 請求項10の記載を引用して記載された請求項12, 請求項10の記載を引用して記載された請求項14, 請求項10の記載を引用して記載された請求項16, その請求項16の記載を引用して記載された請求項17, 請求項11と請求項18～25及び請求項11の記載を引用して記載された請求項12～17, 請求項26～43に区分される8個の発明が記載されていると認める。